UEBER

THIAMIDE DER OXALSÄUREREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

PETER PIRATH

AUS COMMERN (RHEINPREUSSEN).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Seiner theuren Mutter

dankbar gewidmet

vom

Verfasser.

Untersuchungen über organische Thiamide sind in den letzten Jahren vielfach gemacht und daher unsere Kenntniss über diese so interessante Körperklasse ungemein erweitert worden.

Bis vor einigen Jahren war nur eine Methode zur Darstellung für die Thiamide bekannt, und zwar die von Cahours.[1])

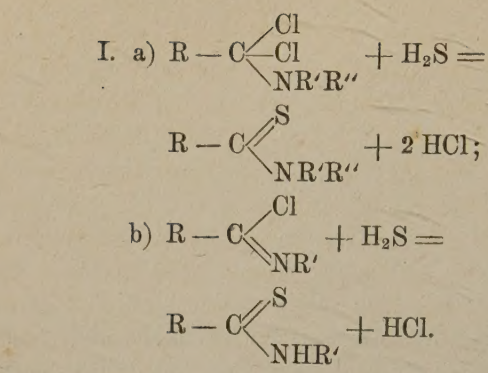
Allein vermittelst dieser Cahours'schen Methode lassen sich nur nichtsubstituirte Thiamide darstellen.

Cahours erhielt nämlich Thiamide durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Nitrile, wie z. B. aus Phenylcyanid das Thiobenzamid nach der Gleichung: $C_6H_5CN + H_2S = C_7H_7NS$ entsteht.

Allgemeine Darstellungsmethoden für Thiamide sind erst in den letzten Jahren fast gleichzeitig von O. Wallach,[2]) A. W. Hofmann[3]) und Bernthsen[4]) aufgefunden worden und es sind nach diesen Methoden zahlreiche substituirte Thiamide dargestellt worden. O. Wallach erhielt Thiamide aus den von ihm entdeckten Amid- und Imid-Chloriden der einbasischen Säuren, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

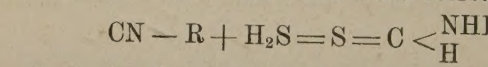
---

[1]) Comptes rendus XXVII. p. 239.
[2]) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft IX. 1216.
[3]) Ebendaselbst X, 1095; XI 338 und 504.
[4]) Ebendaselbst X, 1238.

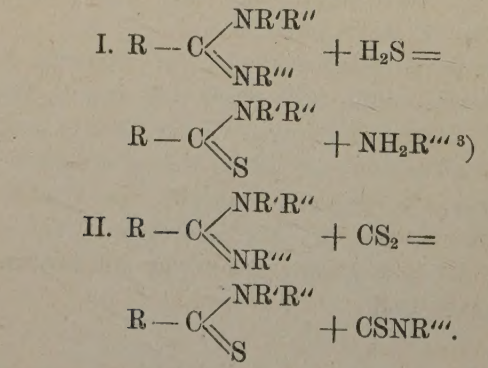


Dieselbe Reaction wurde von Leo [1]) benutzt zur Darstellung seiner substituirten Thiamide der einbasischen Säuren.

A. W. Hofmann hat eine Darstellungsmethode von Thiamiden aus Isonitrilen mit Schwefelwasserstoff angegeben.



A. Bernthsen [2]) gelang es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelkohlenstoff auf substituirte Amidine Thiamide darzustellen, nach den beiden folgenden Gleichungen:



[1]) Leo, Inaug.-Dissert., Bonn 1878.

[2]) A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 184, 1.

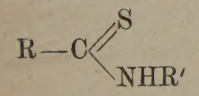
[3]) A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 192, S. 32 und 33.

Später entdeckten fast gleichzeitig Bernthsen[1]) und A. W. Hofmann[2]) einen weiteren Weg zur Darstellung beliebiger Thiamide, der auf den Austausch des Sauerstoffs der Amidine gegen Schwefel durch Vermittlung von P_2S_5 beruht; und ebenso lässt sich diese Methode auf die Säureamide anwenden.[3])

Wallach und Leo[4]) verdanken wir die Kenntniss einer grossen Anzahl substituirter Thiamide und zwar wurden die meisten derselben mittelst der von Wallach entdeckten Schwefelwasserstoffmethode dargestellt, später hat Wallach die von Bernthsen und Hofmann neu entdeckte Methode, welche auf der Einwirkung des Schwefelphosphors beruht, in Anwendung gebracht.

So stellte Wallach[5]) das Thiacetmethylanilid durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Acetmonomethylanilid dar und bemerkte, dass in diesem Falle die Anwendung des P_2S_5 sich mehr empfehle als die Methode, welche auf der Anwendung des Phosphorpentachlorid's und Schwefelwasserstoff's beruht.

Wie schon angegeben, gelang es Leo mittelst Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Amidchloride und Imidchloride der einbasischen Säuren substituirte Thiamide darzustellen, denen die allgemeine Formel



zukömmt.

Von Leo[6]) wurden dargestellt und einem sehr genauen Studium unterworfen:

1) Das phenylirte Thiobenzamid oder Thiobenzanilid $C_6H_5CSNHC_6H_5$. Schmelzpunkt: 97—98° C.

[1]) A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 192, 43.
[2]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 338.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. X. 1095; XI. 338.
[4]) Leo, Inaug.-Dissert. Bonn 1878.
[5]) O. Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. S. 528.
[6]) Leo, Inaug.-Dissert., Bonn 1878.

2) Das toluylirte Thiobenzamid oder Thiobenztoluidid $C_6H_5CSNHC_7H_7$. Schmelzpunkt: 128,5—129,5° C.

3) Das phenylirte Thiacetamid oder Thiacetanilid $CH_3CSNHC_6H_5$. Schmelzpunkt: 75—75,5° C.

Das Thiobenzanilid wurde auch von Bernthsen[1]) dargestellt nach den zwei von ihm entdeckten Methoden, welche einerseits auf der Anwendung des Schwefelwasserstoff's, andererseits auf der des Schwefelkohlenstoff's basiren. Das von Leo dargestellte Thiacetanilid stellte A. W. Hofmann nach der von ihm entdeckten Methode mittelst Schwefelphosphors dar.

Die substituirten Thiamide von der allgemeinen Formel: $R-C\begin{cases}S\\NHR'\end{cases}$ haben einen säureartigen Charakter. Sie lösen sich in Alkalien und können aus der Lösung durch stärkere Säuren wieder unverändert ausgefällt werden.

Im Verlaufe meiner Arbeit über die Thiamide der Oxalsäurereihe machte ich die Wahrnehmung, dass schon Kohlensäure im Stande ist, die Thiamide aus der alkalischen Lösung unverändert wieder auszufällen. Letztere Methode gab immer ein reineres Produkt, als wenn die alkalische Lösung der Thiamide durch eine Säure zersetzt wurde. Die säureartige Eigenschaft der Thiamide lässt sich leicht benutzen, um die Thiamide von den gewöhnlichen Säureamiden zu trennen. Die substituirten Thiamide zeigen eine grössere Beständigkeit als die einfachen Thiamide. Werden substituirte Thiamide der trockenen Destillation unterworfen, so destillirt ein Theil der Thiamide unverändert über. Das Destillat zeigt denselben Schmelzpunkt als die angewandte Substanz. Dass den substituirten Thiamiden die allgemeine Formel

---

[1]) A. Bernthsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. X. 1238.

$R-C\begin{cases}\diagup\!\!\!\!\diagup S \\ \diagdown NHR'\end{cases}$ zukommt, ist von Leo an dem Thiobenzanilid $C_6H_5C\begin{cases}\diagup\!\!\!\!\diagup S \\ \diagdown NHC_6H_5\end{cases}$ bewiesen worden. Denn durch sauerstoffhaltige Mittel gelang es, den Schwefel in dem Thiobenzanilid durch Sauerstoff zu ersetzen, und so das Benzanilid aus ihm darzustellen, und damit ist bewiesen, dass auch analog zusammengesetzte Thiamide derselben allgemeinen Formel entsprechen müssen. — Dass die substituirten Thiamide in Alkalien löslich sind, ist schon bemerkt worden, aber diese Alkalisalze in festem Zustande zu erhalten, ist Leo nicht gelungen. Mit grosser Leichtigkeit lassen sich jedoch die Natriumsalze nach einer Angabe von Wallach[1]) krystallisirt erhalten. Eine concentrirte alkoholische Lösung des betreffenden Thiamid's wird mit einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol gemengt, und zwar auf 1 Molekül Amid 1 Atom Natrium: Wird nun zu dem Gemenge eine hinreichende Quantität Aether zugefügt, so fallen die Natriumsalze der Thiamide meist in farblosen, atlassglänzenden Krystallblättchen aus.

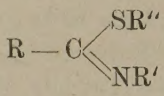
Diese Natriumverbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich. Wallach[2]) untersuchte das Verhalten der wässrigen Lösung des Natriumthiacetanilid's gegen Metallsalze. Mit Silbernitrat trat eine schwarze, mit Bleiacetat eine weisse, beim Kochen schwarz werdende Fällung ein. Kupfersulfat, Mercurichlorid, Mercurinitrat, Ferrichlorid und Kobaltnitrat riefen verschiedene Fällungen hervor. Die Lösungen der Natriumverbindungen werden durch Kohlensäure unter Abscheidung des Thiamid's leicht zersetzt, und dass diese Eigenschaft der Thiamide

---

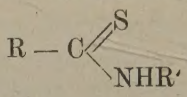
[1]) O. Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. S. 527.
[2]) O. Wallach, „ „ „ „ „ XIII. „ 527.

uns leicht ein Mittel an die Hand gibt, zur Reinigung derselben, ist schon früher erwähnt worden. Die Natriumsalze der Thiamide sind schwer ohne Zersetzung aufzubewahren. Sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an, lösen sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser, und lassen als Rückstand reines Thiamid. Beim Uebergiessen mit einer Säure findet Aufbrausen statt.

Aus den Natriumsalzen der substituirten Thiamide der einbasischen Säuren gelang es Wallach[1]) und Bleibtreu[2]) durch Behandlung derselben mit Bromäthyl die sogenannten Isothiamide darzustellen. Diesen Isothiamiden kommt die allgemeine Formel:



zu, sie sind also den substituirten Thiamiden von der Formel:



isomer.

Im Anfange zur Darstellung des Isothiamide benutzten Wallach und Bleibtreu, wie schon erwähnt, die Natriumsalze der Thiamide. Später wurde gefunden, dass es nicht nöthig ist die Metallverbindungen der Thiamide in reinem Zustande darzustellen, sondern dass man sich bequem alkoholischer Lösungen derselben bedienen kann, wobei die Darstellung der reinen und trocknen Natriumverbindung umgangen wird.

Um nun aus dem Thiacetanilid durch obige Reaction mit Bromäthyl ein Isothiamid, im vorliegenden Falle das Aethylisothiacetanilid darzustellen verfuhr Bleibtreu[3]) folgendermassen:

---

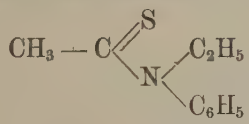
[1]) O. Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 1590.

[2]) Bleibtreu, Inaug.-Dissert., Bonn 1879.

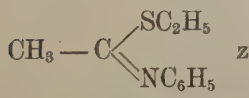
[3]) Bleibtreu, Inaug.-Dissert., Bonn 1879. Seite 7.

Natrium wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und dann das Thiacetanilid (1 Molekül auf 1 Atom Natrium) zugesetzt. Nach der vollständigen Lösung des Thiacetanilid's wurde Bromäthyl (1 Mol.) langsam zugegossen. Sofort trat eine durchgreifende Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium ein. Das Reactionsproduct lieferte nach dem Abdestilliren des Alkohol's und nach dem Behandeln des gebliebenen Rückstandes mit Wasser ein Oel, welchem die Rohformel $C_{10}H_{13}SN$ zukommt. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und zeigt einen constanten Siedepunkt von 250° C. Wird in die ätherische Lösung des Oeles gasförmige Salzsäure eingeleitet, so erhält man das chlorwasserstoffsaure Salz, dessen Platinsalz $(C_{10}H_{13}SNHCl)_2PtCl_4$ von Wallach und Bleibtreu rein dargestellt und analysirt wurde.

Um nun zu entscheiden ob der Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}SN$ die Structurformel:

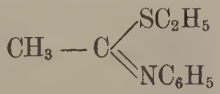


oder



zukommt,

haben Wallach und Bleibtreu[1]) verschiedene Versuche angestellt, durch welche die Richtigkeit der Formel:



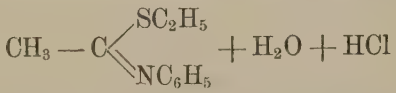
nachgewiesen wurde.

Für die so von den genannten Forschern dargestellte Verbindung, in der der Schwefel einfach gebunden am Kohlenstoff hängt und mit ihm die Aethylgruppe, wurde der Name „Isothiamide“ gewählt.

---

[1]) Bleibtreu, Inaug.-Dissert., Bonn 1879. Seite 9.

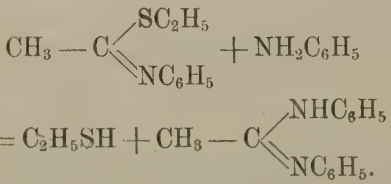
Wird das Oel geschüttelt oder gelinde erwärmt bei Zusatz von verdünnten Säuren, so tritt eine vollständige Zersetzung ein, und zwar treten als Zersetzungsproducte die bezüglichen Anilinsalze und Thiacetsäureäthyläther auf.



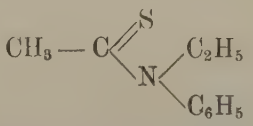
$$= C_6H_5NH_2HCl + CH_3COSC_2H_5.$$

Durch Amine und salzsaure Amine entstand unter Ausscheidung von Merkaptan das Aethenyldiphenylamidin.

Die Umsetzung wird nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

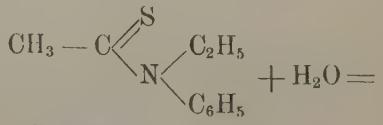


Wie man ersieht, sprechen alle diese Zersetzungsproducte unzweifelhaft dafür, dass der erwähnten Verbindung nicht die Formel:



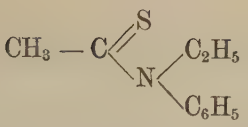
zukommen kann.

Denn deren Zersetzungsprodukte mit Säuren müssten Aethylanilinsalze und Thiacetsäure sein.

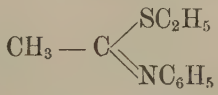


$$CH_3COSH + NHC_2H_5C_6H_5.$$

Würde eine Verbindung von der zuletzt angenommenen Formel:



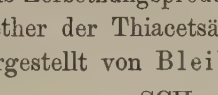
der Einwirkung von Aminbasen unterworfen, so müsste ein trisubstituirtes Amidin unter Schwefelwasserstoffbildung entstehen. Alle die zuletzt genannten Reactionen sind nicht eingetreten und dadurch ist bis zur Evidenz bewiesen, dass der Verbindung die Structurformel:



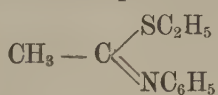
zukommen muss.

Von Wallach und Bleibtreu sind eine grosse Anzahl von Isothiamiden dargestellt worden und für alle fanden sie immer als Zersetzungsproducte Anilinsalze und die betreffenden Aether der Thiacetsäuren.

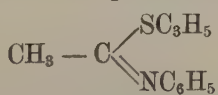
So wurden dargestellt von Bleibtreu:[1])



Methylisothiacetanilid. Siedepunkt 244—246° C.



Aethylisothiacetanilid. Siedepunkt 255—257° C.; ferner:



Allylisothiacetanilid; erlitt eine Zersetzung beim Destilliren unter gew. Druck.

A. Bernthsen[2]) hat dieselben Versuche am Phenylthioacetamid ausgeführt.

---

[1]) Bleibtreu, Inaug.-Dissert., Bonn 1879. Seite 33.

[2]) A. Bernthsen, Annalen, Bd. 197. Seite 341.

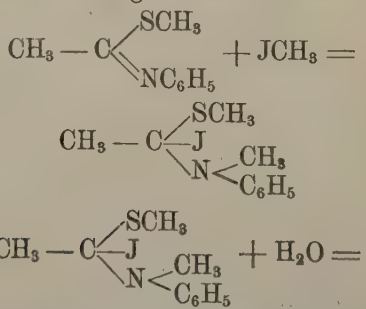
Die Isothiamide sind Basen, und bei den meisten gelang es durch Einleiten trockener Salzsäure die Salze darzustellen.

Wallach[1]) verfolgte das Studium einiger Reagentien auf die Isothiamide noch genauer, und giebt darüber in einer Mittheilung genauen Aufschluss.

Werden mit Alkyljodiden vermischte Isothiamide längere Zeit sich selbst überlassen, so erstarrt das Gemisch zu einer Krystallmasse.

Methylisothiacetanilid wurde mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre kurze Zeit auf 100° C. erhitzt. Nach dem Behandeln des Röhreninhaltes mit warmem Wasser wobei ein starker Geruch nach Thiacetsäureäther auftrat ging in das Wasser ein schön krystallisirender Körper über, der sich bei der Analyse als jodwasserstoffsaures Methylanilin $C_6H_5NHCH_3JH$ erwies.

Die hier stattgefundenen Reactionen werden wohl nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:



$$CH_3COSCH_3 + NH(CH_3)C_6H_5, HJ.$$

Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Aethylisothiacetanilid wurde schon in der Kälte nach einigem Stehen der Mischung, unter Addition der Bestandtheile, die Bildung eines weissen, aus Chloroform umkrystallisirbaren Körpers wahrgenommen.

---

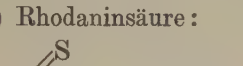
[1]) O. Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. S. 529.

Wenn Schwefelkohlenstoff die Isothiamide in ähnlicher Weise anzugreifen im Stande ist, so ist wohl zu hoffen, dass man auf diesem Wege zu den noch unbekannten Aethern der völlig geschwefelten Fettsäuren RCSSR' gelangen wird.

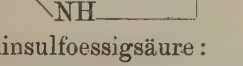
Additionelle Vereinigungen von schwefelhaltigen Verbindungen sind nicht ohne Analogie.

Claus[1]) hat Verbindungen von Sulfoharnstoff mit Jod und Bromäthyl kennen gelehrt; ebenso zeigte Bernthsen[2]) dass Phenylacetthiamid sich mit Jodmethyl und Bromäthyl vereinigt.

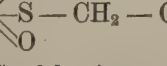
Die von Claus dargestellte Additions-Verbindung von Sulfoharnstoff und Bromäthyl entwickelt beim Erhitzen mit Alkali Merkaptan und man ist genöthigt, auch hier den Aethylrest als mit dem Schwefel verbunden zu betrachten. Zu dieser Art von Verbindungen gehören auch Nenky's[3]) Rhodaninsäure:



desselben Carbaminsulfoessigsäure:



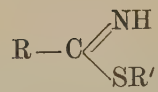
und Volhard's[4]) Senfölessigsäure:



Analog mit Wallach's neuen Verbindungen sind auch die Imidothioäther Pinner's[5]) und Klein's, denen sie die Formel:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 236 und VIII, 41.
[2]) A. Bernthsen, Annal. 192, Seite 56.
[3]) Journal für pr. Chemie (2), Band 16, 1.
[4]) Journal für pr. Chemie, Band 9, Seite 8.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 1825.



geben, weil sie aus Säurenitrilen und Merkaptanen nach der allgemeinen Formel

entstehen.

Wie wir gesehen haben, erfolgt eine Umwandlung der Thiamide einbasischer Säuren in Isothiamide sehr leicht d. h. eine Verschiebung des doppelt gebundenen Schwefels in einen einfach gebundenen; so war es nicht unwahrscheinlich, es möchten auch andere Verbindungen, in denen doppelt gebundener Schwefel ist, eine solche Verschiebung erlauben. Diese Vermuthung ist thatsächlich bestätigt durch die interessanten Versuche von Liebermann,[1]) Natanson[2]) und Völtzkow.[3])

Die von den genannten Forschern dargestellten neuen Verbindungen zeigen dasselbe Verhalten wie die Isothiamide, welche von Wallach und Bleibtreu beschrieben worden sind. Diese Versuche sind nun noch ein weiterer Beleg für die von Wallach aufgestellte allgemeine Formel für die Isothiamide der einbasischen Säuren.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist es Leo[4]) gelungen, aus den Säureamid- und Imidchloriden der einbasischen Säuren die entsprechenden substituirten Thiamide mittelst Schwefelwasserstoff darzustellen, und

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII, 1588; XIII, 276.
[2]) Natanson, Inaug.-Dissert., Freiburg 1881.
[3]) Völtzkow, „ „ „ 1881.
[4]) Leo, Inaug.-Dissert., Bonn 1878.

wurden später aus diesen durch die schon besprochene Reaction die Isothiamide der einbasischen Säuren durch Wallach und Bleibtreu aufgefunden.

Der Gedanke lag nun sehr nahe, es möchte auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Amid- und Imidchloriden der zweibasischen Säuren dieselbe Reaction stattfinden, wie bei den einbasischen Säuren, dass an Stelle der Chloratome Schwefel tritt und man so zu neuen substituirten Thiamiden gelangt.

Herr Professor Dr. O. Wallach in Bonn forderte mich auf, die Oxalsäurereihe in angedeuteter Weise in Arbeit zu nehmen.

Ich habe dann auch im Verlauf meiner Untersuchungen die von Bernthsen und A. W. Hofmann entdeckte Methode, welche auf der Anwendung des Schwefelphosphor's beruht, angewendet, bin aber dabei zu keinen guten Resultaten gelangt: Es fand fast immer eine Verharzung der angewendeten Substanzen statt, wodurch natürlich die Ausbeute sehr gering wurde. Im späteren Verlaufe der Arbeit wurde die Methode von Bernthsen und Hofmann nicht mehr angewendet.

Folgende neue Verbindungen habe ich dargestellt:

1) Thiamide,
2) Isothiamide,
3) Eine neue Base aus dem Phenyläthyloxamid.

Die Beschreibung der Darstellungsmethoden, der Eigenschaften und des Verhaltens der neuen Verbindungen, die sich den schon bekannten substituirten Thiamiden der einbasischen Säuren eng anschliessen, soll in den folgenden Zeilen niedergelegt werden.

I. Diäthylthiooxamid.

Darstellung des Diäthylthiooxamid's.

Als Ausgangsproduct wählte ich mir das Diäthyloxamid, welches ich in ausgezeichneter Güte aus der chemischen Fabrik von C. F. Kahlbaum in Berlin bezog. Dasselbe zeigte einen Schmelzpunkt von 174,5° C. (uncorr.)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxamid wurde schon sehr eingehend von Wallach[1]) studirt.

Wird trockenes Diäthyloxamid[2]) (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (2 Mol.) durch Zusammenschütteln in einem Kolben, der mit einem Chlorcalciumrohre gegen Zutritt der Feuchtigkeit abgeschlossen ist, innig gemengt, so erfolgt schon nach kurzer Zeit eine Reaction. Der Inhalt des Kolbens wird breiig bis schliesslich unter beständiger Salzsäureentwickelung eine Verflüssigung der Masse eintritt. Die resultirende Flüssigkeit ist durchsichtig und klar, in den meisten Fällen aber schwach gelblich gefärbt. Durch Zusatz von Wasser zerlegt sich das gebildete Phosphoroxychlorid und Diäthyloxamid scheidet sich unverändert wieder aus.

Die Reactionen welche hier stattgefunden haben, sind ohne Zweifel in folgender Weise verlaufen:

$$\begin{array}{l} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHC_2H_5 \end{array} + 2\,PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_2H_5 \end{array} + 2\,POCl_3.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, Seite 326.
[2]) O. Wallach, Annalen 184, Seite 34.

Der Körper $\begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_2H_5 \end{matrix}$.

Das Diäthyloxamidchlorid ist aber sehr unbeständig und wird sofort durch die bei der Reaction frei werdende Wärme weiter unter HCl-Abspaltung zerlegt in:

$\begin{matrix} CClNC_2H_5 \\ | \\ CClNC_2H_5 \end{matrix}$ das Diäthyloximidchlorid.

Beide Chloride verwandeln sich aber bei Zusatz von Wasser durch eine rückläufige Reaction in das Ausgangsprodukt wieder zurück; denn

$$\begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHC_2H_5 \end{matrix} + 4\,HCl,$$

und

$$\begin{matrix} CClNC_2H_5 \\ | \\ CClNC_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Lässt man aber das in Phosphoroxychlorid gelöste Diäthyloximidchlorid vor Feuchtigkeit geschützt längere Zeit stehen, oder erwärmt schwach weiter, so tritt eine neue Reaction ein; es spaltet sich nochmals Salzsäure ab und die vorher gelblich gefärbte Flüssigkeit wird zusehends dunkler.

Nachdem die Salzsäureentwicklung ihren vollständigen Abschluss gefunden hat, hinterbleibt in dem Kolben eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser kein Diäthyloxamid mehr regenerirt wird.

Aus dieser dunkelgefärbten Flüssigkeit wurde von

Wallach[1]) die sehr interessante Base, das Chloroxaläthylin gewonnen, dem die Formel $C_6H_9ClN_2$ zukommt.

Meine Aufgabe war es nun analog Leo's Versuchen zu versuchen, ob aus den vorher schon erwähnten Chloriden durch geeignete Behandlung mit trockenem Schwefelwasserstoff bei der Einwirkung des erwähnten Reagens eine Substitution der Chloratome durch Schwefel stattfände. Im bejahenden Falle musste nothwendigerweise ein substituirtes Thiamid entstehen.

Nachdem das erste Stadium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf Diäthyloxamid (1 Mol.) eingetreten war, wurde abgekühlt um ein Weitergehen der Reaction zu verhindern. Die etwas gelblich aussehende Flüssigkeit wurde mit trockenem Benzol verdünnt und ein möglichst starker Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Nach sehr kurzer Zeit verändert sich die Farbe der hellgelben Flüssigkeit. Unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure wird die Flüssigkeit röthlich, an den Wandungen des Kolbens setzen sich Kryställchen ab, die aber bei weiterem Einleiten des Schwefelwasserstoff's wieder verschwanden. Bei fortgesetztem Einleiten des Schwefelwasserstoff's geht die röthliche Farbe der Flüssigkeit in eine mehr Gelbliche über, die sie auch beibehält bis zu beendeter Reaction. Die Reaction ist als beendet anzusehen, wenn keine Salzsäure mehr entweicht.

Bei Anwendung von 5 Grm. Diäthyloxamid und der entsprechenden Menge von Phosphorpentachlorid, nahm die Einführung des Schwefelwasserstoff's 3—4 Tage in Anspruch, dann war kein Auftreten von Salzsäure mehr bemerkbar.

Die nun so gewonnene Flüssigkeit wurde in offene flache Gefässe gebracht und das Benzol an freier Luft

[1]) O. Wallach, Annalen d. Chem. Bd. 184, S. 37 und 38.

abdunsten gelassen. Beim Verdunsten des Benzol's schied sich eine hellgelbe, krystallinische Masse ab; zuletzt hinterblieb eine unangenehme übelriechende Schmiere, die nicht mehr weiter untersucht wurde.

Die erwähnte gelbe krystallinische Masse wurde auf einem unglasirten Thonteller völlig getrocknet und mit Aether der mit etwas Alkohol vermischt war, behandelt, worin die Masse bis auf einen Rückstand, der nur aus Schwefel bestand, sich sehr gut löste. Bei dem langsamen Verdunsten des Aetheralkohol's aus einem Becherglase schied sich die neue Verbindung in sehr grossen röthlich gelblichen, säulenartigen Krystallen aus.

Gemäss den ausgeführten Analysen kommt denselben die Formel $C_6H_{12}S_2N_2$ zu.

Analysen.

Die auf Filtrirpapier gut getrockneten Krystalle wurden fein gepulvert und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet und dann der Analyse unterworfen.

I. 0,2904 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem chromsaurem Blei und Kupferspirale, zuletzt im Sauerstoffstrom:
0,4351 Grm. CO_2 = 0,118663 Grm. C = 40,86% C.
0,1792 Grm. H_2O = 0,019911 Grm. H = 6,85% H.

II. 0,1450 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen:
0,2180 Grm. CO_2 = 0,059454 Grm. C = 41,00% C.
0,0930 Grm. H_2O = 0,010333 Grm. H = 7,12% H.

III. 0,2435 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen:
0,3632 Grm. CO_2 = 0,099054 Grm. C = 40,68% C.
0,1520 Grm. H_2O = 0,016888 Grm. H = 6,93% H.

IV. 0,2026 Grm. Substanz gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Methode von Carius):
0,5321 Grm. $BaSO_4$ = 0,073081 Grm. S = 36,06% S.

V. 0,1170 Grm. Substanz gaben:
0,3088 Grm. $BaSO_4$ = 0,42403 Grm. S = 36,24% S.

VI. 0,1790 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Natronkalk: 0,1950 Grm. Pt = 0,027659 Grm. N = 15,45% N.

VII. 0,2186 Grm. Substanz gaben: 0,2402 Grm. Pt = 0,034065 Grm. N = 15,59% N.

Berechnet für $C_6H_{12}S_2N_2$:

C_6	= 72	40,91%
H_{12}	= 12	6,82 „
S_2	= 64	36,36 „
N_2	= 28	15,91 „
	176	100,00

Gefunden:

	I.	II.	III.
C_6	40,86%	41,00%	40,68%
H_{12}	6,85 „	7,12 „	6,93 „
S_2	36,06 „	36,24 „	—
N_2	15,45 „	15,59 „	—

Man ersieht aus den ausgeführten Analysen, dass die erwartete Verbindung entstanden ist, indem entweder die Cl-Atome durch Schwefel oder die Chlor-Atome in in dem Molekül des Imidchlorides durch SH ersetzt sind.

Die hier stattgefundenen Reactionen sind ohne Zweifel in folgender Weise verlaufen:

$$\begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2S = \begin{matrix} CSNHC_2H_5 \\ | \\ CSNHC_2H_5 \end{matrix} + 4\,HCl$$

oder auch:

$$\begin{matrix} CClNC_2H_5 \\ | \\ CClNC_2H_5 \end{matrix} + 2\,H_2S = \begin{matrix} CSNHC_2H_5 \\ | \\ CSNHC_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl$$

Welche von diesen Reactionen die allein richtige ist, bleibt unentschieden, wahrscheinlich ist es aber, dass schon auf das zuerst gebildete Diäthyloxamidchlorid der Schwefelwasserstoff in angedeuteter Weise verändernd eingewirkt hat. Die entstandene neue Verbindung können wir geschwefeltes Diäthyloxamid oder besser Diäthylthiooxamid nennen. Der Schmelzpunkt des Diäthylthiooxamid's wurde gefunden bei 54° C. (uncorr.). Die Krystalle des Diäthylthiooxamid's lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Petroläther, und so gut wie gar nicht in Wasser.

Dagegen löst sich das Diäthylthiooxamid sehr leicht in wässriger, sogar verdünnter Kalilauge unter Entfärbung auf und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wieder unverändert ausgeschieden. Es lässt sich sublimiren und zwar ohne Zersetzung, denn das Sublimationsprodukt zeigte unverändert denselben Schmelzpunkt 54° C.

Wird es der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht zwar etwas Schwefelwasserstoff, aber der grösste Theil destillirt unverändert in die Vorlage über. Entsprechende Eigenschaften bemerkte schon Leo [1]) bei den von ihm untersuchten Thiamiden der einbasischen Säuren.

Im Verlaufe meiner Versuche zur Darstellung des Diäthylthiooxamid's gelang es mir, noch eine bessere und bequemere Methode zur Darstellung des erwähnten Thiamid's in Anwendung zu bringen.

Das Diäthyloxamid wird in einem Kolben in wasserfreiem Chloroform gelöst und dann in diese chloroformhaltige Lösung die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) gegeben. Die Reaction tritt sofort ein

[1]) Leo, Inaug.-Dissert., Bonn 1878, S. 35.

unter wahrnehmbarer Erwärmung des Kolbens und unter wenig Entwickelung von Salzsäuredämpfe.

Der Vorsicht halber wurde etwas abgekühlt und in die so entstandene etwas gelblich gefärbte Lösung trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Nach dem Verdunsten des Chloroform's in offenen Gefässen hinterblieb ein viel schönerer, hellgelber, krystallinischer Rückstand, als bei der ersten Methode; auch die unangenehme Schmiere fiel vollständig fort.

Die soeben beschriebene neue Methode bietet grosse Vortheile dar; denn hierbei ist nicht zu befürchten, dass die Reaction zwischen Diäthyloxamid und Phosphorpentachlorid zu weit geht und dass daher leicht eine Basenbildung eintreten kann, wodurch natürlich Alles verdorben wird. Die neue Methode schien auch eine bessere Ausbeute zu liefern und wird in ähnlichen Fällen mit gutem Erfolge anwendbar sein, wenn das Ausgangsprodukt in Chloroform löslich ist.

II. Isodiaethylthiooxamid.

Darstellung des Isodiaethylthiooxamid's.

Nach der Arbeit von Wallach[1]) und Bleibtreu[2]) entstehen, wenn man die Thiamide der einbasischen Säuren in geeigneter Weise mit Natriumalkolat und Bromäthyl behandelt die sogenannten Isothiamide. Es war nun von Interesse zu untersuchen, wie sich die Thiamide der zweibasischen Säuren und hier speciell das Diäthylthiooxamid bei entsprechender Behandlung verhalten würde.

Um nun diese Reaction auszuführen, wurde Natrium (2 Mol.) in möglichst wenig Alkohol gelöst und diese Lösung zu einer alkoholischen Lösung von Diäthylthiooxamid gegeben. Nach der vollständigen Lösung des Diäthylthiooxamid's wurde die berechnete Menge Bromäthyl (2 Mol.) zugesetzt. Sofort trat eine durchgreifende Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium ein.

Es wurde noch einige Zeit bis zum Kochen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die Reaction ganz zu Ende zu führen. Jetzt wurde der Alkohol abdestillirt und der nun gebliebene dunkel aussehende Rückstand mit Wasser und absolutem Aether versetzt, wobei sich unter Lösung des Bromnatriums ein schweres, dunkel aussehendes Oel abschied.

Das ausgeschiedene schwere Oel wurde leicht von der wässrigen Schicht mittelst des Scheidetrichters getrennt und dann über Chlorcalcium getrocknet.

---

[1]) O. Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 1591. XIII, S. 526.

[2]) Bleibtreu, Inaug.-Dissert., Bonn 1879.

Nach dem Trocknen des Oeles wurde der Aether abdestillirt, der sich noch dabei befand, und dann das zurückgebliebene Oel der Destillation im Vacuum unterworfen.

Bei einer Quecksilbersäule von 690^{mm} und einer Temperatur von 175 – 180° C. (Thermometer ganz in Dampf) destillirte ein etwas röthlich gefärbtes Oel über, fast bis zum letzten Tropfen constant siedend.

Ein Theil des übergegangenen Destillat's erstarrte aber und hatte die erstarrte Masse das Ansehen, als ob noch unverändertes Diäthylthiooxamid in demselben enthalten sei, was durch den Schmelzpunkt bestätigt wurde. Das nicht erstarrte Oel wurde von dem erstarrten Rückstande getrennt und dann einer Kältemischung ausgesetzt, wobei wieder ein Theil fest wurde. Nach nocheinmaligem Trennen des Oeles von dem Rückstande wurde das Oel noch einmal einer Kältemischung ausgesetzt, aber es zeigte sich jetzt, dass die Kältemischung ohne jeden Einfluss blieb und wurde daher zu einer neuen Destillation im Vacuum geschritten.

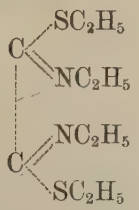
Es ging wiederum ein etwas röthlich gefärbtes Oel bei einer Quecksilberhöhe von 700^{mm} und einer Temperatur von 175 – 180° C. über.

Zur Sicherheit wurde das Destillat noch einmal in eine Kältemischung von 10 – 12° C. gestellt, aber die Kälte blieb ohne jeden Einfluss. Die Ausbeute kann als eine Gute betrachtet werden, denn aus 14 Grm. Diäthylthiooxamid erhielt ich 6,5 Grm. der neuen Verbindung.

Die Reaction muss hier auch so verlaufen sein, wenigstens deuten die ausgeführten Analysen darauf hin wie bei den Thiamiden der einbasischen Fettsäuren, wenn dieselben einer Behandlung mit Natriumäthylat und Bromäthyl unterworfen werden.

Der neuen Verbindung die aus dem Diäthylthioox-

amid entsteht, wenn die Reaction in angedeuteter Weise ausgeführt wird, kommt folgende Formel zu:



oder $C_{10}H_{20}N_2S_2$.

Die ausgeführten Analysen stimmen auch beinahe auf die angegebene Formel, wenn auch der Kohlenstoff des analysirten Produktes zu niedrig und der Schwefelgehalt zu hoch gefunden wurde, so kann dieses doch nur von einer Verunreinigung herrühren und ist man doch nothwendigerweise gezwungen, die gegebene Deutung der Reaction als richtig anzusehen. Leider war es nicht möglich, aus Mangel an Material, ein besseres und daher reineres Produkt darzustellen.

Analysen:

Das gut und lange über Chlorcalcium getrocknete Oel lieferte folgende Zahlen:

I. 0,3366 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd, vorgelegter Kupferspirale und zuletzt im Sauerstoffstrom:
0,6095 Grm. CO_2 = 0,166227 Grm. C = 49,38% C.
0,2585 Grm. H_2O = 0,028722 Grm. H = 8,53% H.

II. 0,2160 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen:
0,3944 Grm. CO_2 = 0,107565 Grm. C = 49,79% C.
0,1747 Grm. H_2O = 0,019411 Grm. H = 8,98% H.

III. 0,2256 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen:
0,4129 Grm. CO_2 = 0,112418 Grm. C = 49,92% C.
0,1787 Grm. H_2O = 0,019855 Grm. H = 8,80% H.

IV. 0,2740 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen:
0,4950 Grm. CO_2 = 0,135000 Grm. C = 49,27% C.
0,2130 Grm. H_2O = 0,023666 Grm. H = 8,64% H.

V. Schwefelbestimmung:[1])
0,2483 Grm. Substanz gaben:
0,5217 Grm. $BaSO_4$ = 0,071649 Grm. S = 28,85% S.

VI. 0,1890 Grm. Substanz gaben:
0,4020 Grm. $BaSO_4$ = 0,055210 Grm. S = 29,21% S.

VII. Stickstoffbestimmung:
0,2187 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Natronkalk:
0,1834 Grm. Pt = 0,026014 Grm. N = 11,90% N.

VIII. 0,2516 Grm. Substanz gaben:
0,2052 Grm. Pt = 0,0291064 Grm. N = 11,57% N.

IX. 0,1885 Grm. Substanz gaben:
0,1546 Grm. Pt = 0,021974 Grm. N = 11,65% N.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2S_2$:

C_{10}	= 120	51,72%
H_{20}	= 20	8,62 „
N_2	= 28	12,07 „
S_2	= 64	27,59 „
	232	100,00

Gefunden:

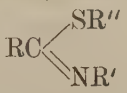
	I.	II.	III.	IV.
C_{10}	49,38%	49,79%	49,92%	49,27%
H_{20}	8,53 „	8,98 „	8,80 „	8,64 „
N_2	11,90 „	11,57 „	11,65 „	—
S_2	28,85 „	29,21 „	—	—

[1]) Ein mehrtägiges Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre genügte nicht, selbst bei einer Temperatur von 250—270° C. war nicht Alles oxydirt und musste daher nach dem Erhitzen der Substanz die eingedampfte Masse mit Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen werden.

Versuch,

um über die Constitution des Isodiäthylthiooxamid's noch einen sicheren Aufschluss zu gewinnen.

Nach den Versuchen von Wallach und Bleibtreu[1]) hatte sich ergeben, dass die Verbindungen:

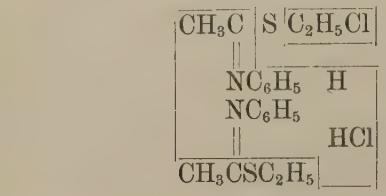


beim Behandeln mit Anilin unter Mercaptanabspaltung ein Amidin liefern, indem die Gruppe SR'' austritt und an die Stelle derselben der Rest NH eintritt. Bleibtreu fand, dass bei der Zersetzung der salzsauren Salze der Isothiamide, wenn man dieselben für sich in einem Reagensglas erhitzt, ein starker Geruch nach Mercaptan auftritt. Wenn das obere Ende des Reagensglases einer Flamme genähert wurde, so entzündeten sich die auftretenden Gase. Nach beendeter Umsetzung hinterblieb eine rothbraune Masse, die zum Theil in Wasser löslich ist. Wird die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht sofort ein gelblich gefärbter Niederschlag, der nach wiederholtem Lösen und Fällen weiss erscheint, aus Alkohol und Aether leicht krystallisirbar. Der Schmelzpunkt des Krystallisationsproduktes lag bei 132° C., also gleichdem des Aethenyldiphenylamidin's. Um die bei dieser Zersetzung auftretende Körper noch näher zu studiren, wurde der Versuch von Bleibtreu etwas abgeändert. An einem Fractionskölbchen, woran eine Vorlage angebracht war, um die überdestillirte Flüssigkeit zu sammeln, war gleichzeitig eine Einrichtung, um die auftretenden Gase aufzufangen. Die Zersetzung des salzsauren Salzes begann bei 170—180° C.; es gieng dann eine widerlich riechende dicke Flüssigkeit über, die ihren Geruch nach Mercaptan nicht verläugnete. Zugleich

[1]) Bleibtreu, Inaug.-Dissert., Bonn 1879, S. 20.

wurde ein Gas aufgefangen, welches angezündet mit grüngesäumter Flamme brannte. Die übergegangene Flüssigkeit gab mit Quecksilberchlorid einen dicken, weissen Niederschlag; als Rückstand hinterblieb im Kölbchen das Aethenyldiphenyldiamidin.

Bleibtreu giebt an, dass die Umsetzung möglicherweise nach folgender Gleichung vor sich geht:



$$CH_3C(NHC_6H_5)(NC_6H_5) + HCl + CH_3CSSC_2H_5 + C_2H_5Cl.$$

Das auftretende Gas würde demnach Aethylchlorid gewesen sein und aus dem noch dabei entstehenden Körper $CH_3CSSC_2H_5$ könnte sich leicht durch weitere Zersetzung Mercaptan bilden. Leider standen Bleibtreu zu einer genauen Feststellung des Vorganges keine grösseren Mengen des salzsauren Salzes zur Verfügung.

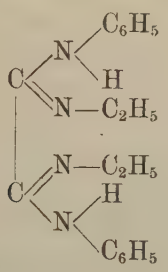
Wenn Aethylisothiacetanilid mit Anilin behandelt wird, entsteht ebenfalls Aethenyldiphenylamidin. Wird die Isoverbindung mit trockenem salzsaurem Anilin schwach erwärmt, oder selbst wenn man eine wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat mit derselben am Rückflusskühler erhitzt, so findet ebenfalls eine Umsetzung statt und entsteht hierbei das salzsaure Salz des Amidin's.

Es ist dies eine so quantitativ verlaufende Reaction, dass wir sie unter die zahlreichen Methoden einreihen müssen, welche wir zur Darstellung substituirter Amidine kennen.

Lag nun in meinem Falle auch so ein ähnlich construirter Körper vor, so war zu erwarten, dass wenn ich

Anilin auf denselben einwirken liess, unter Mercaptanabspaltung sich ein Amidin bilden würde.

Dem so entstehenden Körper würde die Formel:



zukommen.

Die Umsetzung verlief dann nach folgender Gleichung

$$\begin{array}{l} \mathrm{CSNC_2H_5C_2H_5} \\ | \qquad\qquad + 2\,\mathrm{C_6H_5NH_2} \\ \mathrm{CSNC_2H_5C_2H_5} \end{array} = \begin{array}{l} \mathrm{CNHC_6H_5NC_2H_5} \\ | \qquad\qquad + 2\,\mathrm{C_2H_5SH}. \\ \mathrm{CNC_2H_5NHC_6H_5} \end{array}$$

Um diese Reaction zu vollführen, wurde folgendermassen verfahren:

Isodiäthylthiooxamid (1 Grm.) wurde mit wasserfreiem Anilin (1 Grm.) in ein kleines Gläschen gebracht, dieses gut zugekorkt und längere Zeit sich selbst überlassen. Nach ungefähr 4 Wochen war ein deutlicher Geruch von Mercaptan zu bemerken und nach längerem Stehen der Mischung konnten mit Quecksilberchlorid grosse Mengen von gebildetem Mercaptan nachgewiesen werden.

Die ganze Flüssigkeit wurde jetzt mit Salzsäure versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Hierbei entstand die Abscheidung eines Oeles, welches sich aber nicht als ein Amidin erwies.

Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass sich auch hier ein Amidin gebildet hat, wahrscheinlich war die angewendete Menge der Substanz zu gering, um ein ge-

nügendes Resultat zu erzielen, oder das Amidin ist sehr zersetzlich.

Eine genaue Feststellung des Vorganges würde grössere Mengen des Isodiäthylthiooxamid's erfordert haben, die mir leider nicht zur Verfügung standen.

III. Dimethylthiooxamid.

Darstellung des Dimethylthiooxamid's.

Das zu dieser Reaction benutzte Dimethyloxamid bezog ich von der chemischen Fabrik von C. F. Kahlbaum in Berlin. Dimethyloxamid zeigt einen Schmelzpunkt von 210° C. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethyloxamid wurde zuerst von Wallach[1]) und Böhringer studirt, später wurde diese Reaction noch genauer untersucht von E. Schulze.[2]) Den beiden zuerst genannten Forschern als auch E. Schulze gelang es nicht die Zwischenproducte zu fassen und sie erhielten schliesslich die chlorhaltige Base: $C_4H_5ClN_2$. Um nun hier zu einem substituirten Thiamid zu gelangen, wurde mit sehr gutem Erfolge die schon bei dem Diäthylthiooxamid beschriebene neue Methode angewendet.

1 Molekül trockenes Dimethyloxamid wurde in einem Kölbchen in wasserfreiem Chloroform gelöst und dann zu dieser Lösung die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) gegeben.

Die Reaction trat sofort unter geringer Erwärmung des Kolbens ein und unter sehr wenig Salzsäureentwickelung. Nachdem aller Chlorphosphor aufgebraucht, wurde in die etwas gelblich gefärbte Lösung Schwefelwasser-

---

[1]) O. Wallach und Böhringer, Annalen 184, S. 50.

[2]) E. Schulze, Inaug.-Dissert., Bonn 1881.

stoff eingeleitet. Sofort trat auch hier eine lebhafte Entwickelung von Salzsäuredämpfen auf und die Flüssigkeit nahm eine röthliche Farbe an, die zuletzt in eine mehr röthlich-gelbe Farbe überging.

Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit in offene flache Gefässe gebracht, um das Chloroform abdunsten zu lassen. Bei dem Abdunsten des Chloroform's schied sich an den Wandungen der Gefässe ein schöner, gelblich gefärbter, krystallinischer Rückstand ab, der nach dem Trocknen aus Chloroform umkrystallisirt wurde.

Die neue Verbindung krystallisirt aus dem Chloroform in tafelförmigen, honiggelben Krystallen, denen, gemäss den ausgeführten Analysen, die Formel $C_4H_8N_2S_2$ zukommt.

Analysen.

Die fein zerriebenen, über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1845 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale, zuletzt im Sauerstoffstrom:
0,2184 Grm. CO_2 = 0,059563 Grm. C = 32,29% C.
0,0953 Grm. H_2O = 0,010533 Grm. H = 5,70% H.

II. 0,1310 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen:
0,1560 Grm. CO_2 = 0,042545 Grm. C = 32,47% C.
0,0660 Grm. H_2O = 0,007333 Grm. H = 5,59% H.

III. Schwefelbestimmung:
0,1388 Grm. Substanz gaben
0,4385 Grm. $BaSO_4$ = 0,060223 Grm. S = 43,38% S.

Berechnet für $C_4H_8N_2S_2$:

C_4	= 48	32,43%
H_8	= 8	5,41 „
N_2	= 28	18,92 „
S_2	= 64	43,24 „
	148	100,00

	Gefunden:	
	I.	II.
C_4	32,29%	32,47%
H_8	5,70 „	5,59 „
N_2	—	—
S_2	43,38 „	—

Aus den erhaltenen Resultaten ersieht man leicht, dass die erwartete Verbindung entstanden ist. Entweder sind die Chloratome des Dimethyloxamidchlorides durch Schwefel, oder die Chloratome des Imidchlorides durch SH ersetzt worden.

Die hier stattgefundenen Reactionen sind nach folgender Gleichung verlaufen:

1. $$\begin{matrix} CCl_2NHCH_3 \\ | \\ CCl_2NHCH_3 \end{matrix} + 2\,H_2S = 4\,HCl + \begin{matrix} CSNHCH_3 \\ | \\ CSNHCH_3 \end{matrix}$$

oder:

2. $$\begin{matrix} CClNCH_3 \\ | \\ CClNCH_3 \end{matrix} + 2\,H_2S = \begin{matrix} CSNHCH_3 \\ | \\ CSNHCH_3 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die so erhaltene neue Verbindung, die wir geschwefeltes Dimethyloxamid oder besser Dimethylthiooxamid nennen können, schmilzt bei 138—139° C. (uncorr.). Die Krystalle lösen sich leicht in Chloroform, Benzol weniger leicht in Alkohol; gegen wässrige Kalilauge zeigen sie dasselbe Verhalten wie es schon für das Diäthylthiooxamid angegeben worden ist.

IV. Diphenylthiooxamid oder Thiooxanilid.

Darstellung des Diphenylthiooxamid's.

Vermischt man Diphenyloxamid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einem Kolben, so erfolgt in der Kälte keine Reaction; beide Substanzen wirken nicht aufeinander ein. Wird aber die Reaction durch nur geringe Wärmezufuhr unterstützt, so verflüssigt sich das Gemenge und es entweichen geringe Mengen von Salzsäuredämpfen. Der Inhalt des Kolbens bildet dann eine röthliche klare Flüssigkeit, die bei der Abkühlung zu einer rothen Masse erstarrt.

Die klare rothe Flüssigkeit wurde nach beendeter Reaction, ohne das Erstarren derselben abzuwarten, mit entwässertem Benzol verdünnt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort entwichen sehr grosse Mengen von Salzsäuredämpfen und die Anfangs durch das Verdünnen mit Benzol etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde röthlich, später nahm sie aber eine intensiv dunkle Farbe an, welche auch blieb, bis die Reaction zu Ende war. Die so gewonnene dunkelrothe Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten des Benzol's einen rothen Körper in sehr reichlicher Menge, der auf unglasirten Thontellern getrocknet wurde. Zuerst benutzte ich die von Leo angegebene Reinigungsmethode, nämlich Lösen des Körpers in Kalilauge und nachheriges Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure. Da das gefällte Product immer noch unrein aussah, so wurde später in die alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei ein schöneres und reineres Product erzielt wurde.

Der getrocknete rothe Körper wurde in Kalilauge

gelöst, worin er sich bis auf etwas Schmiere zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löste, welche von der Schmiere durch Filtration getrennt wurde.

In diese Lösung wurde nun solange ein Strom von Kohlensäuregas eingeleitet, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Der durch das Fällen mit Kohlensäure entstandene Niederschlag zeigte eine röthliche Farbe und krystallinische Beschaffenheit.

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages, so lange bis im Waschwasser keine alkalische Reaction mehr wahrnehmbar war, wurde der Niederschlag getrocknet. Die Ausbeute kann als eine gute bezeichnet werden; denn ich erhielt so aus 40 Gramm des aus Benzol krystallisirten Körpers etwa 25 Gramm des vorher erwähnten Fällungsproductes.

Der getrocknete Niederschlag wurde jetzt in kochendem absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung nach dem Filtriren zum krystallisiren gebracht. Schon beim Erkalten des heissen Alkohol's schied sich die neue Verbindung in prachtvollen, wie Mussivgold aussehenden, Blättchen aus. Nach den ausgeführten Analysen kommt denselben die Formel

$$C_{14}H_{12}N_2S_2$$

zu.

Analysen.

I. 0,1640 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung:
0,3700 Grm. CO_2 = 0,100909 Grm. C = 61,53% C.
0,0690 Grm. H_2O = 0,007666 Grm. H = 4,67% H.

II. 0,2123 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,4805 Grm. CO_2 = 0,131045 Grm. C = 61,72% C.
0,0910 Grm. H_2O = 0,010111 Grm. H = 4,75% H.

III. 0,1350 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,3054 Grm. CO_2 = 0,083290 Grm. C = 61,69% C.
0,0570 Grm. H_2O = 0,006333 Grm. H = 4,69% H.

IV. Schwefelbestimmung.
0,1180 Grm. Substanz gaben:
0,2012 Grm. $BaSO_4$ = 0,027632 Grm. S = 23,41% S.

V. 0,1438 Grm. Substanz gaben:
0,2456 Grm. $BaSO_4$ = 0,033730 Grm. S = 23,46% S.

VI. 0,1721 Grm. Substanz gaben:
0,2957 Grm. $BaSO_4$ = 0,040611 Grm. S = 23,59% S.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S_2$:

C_{14}	168	61,76%
H_{12}	12	4,41 „
N_2	28	10,30 „
S_2	64	23,53 „
	272	100,00

Gefunden:

C_{14}	61,53%	61,72%	61,69%
H_{12}	4,61 „	4,75 „	4,69 „
N_2	—	—	—
S_2	23,41 „	23,46 „	23,59 „

Die ausgeführten Analysen stimmen in der That auf die erwartete Verbindung und muss demnach die Reaction verlaufen sein nach einer der folgenden Gleichungen:

1. $\begin{matrix} CCl_2NHC_6H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2S + \begin{matrix} CSNHC_6H_5 \\ | \\ CSNHC_6H_5 \end{matrix} + 4\,HCl,$

oder auch:

2. $\begin{matrix} CClNC_6H_5 \\ | \\ CClNC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2S = \begin{matrix} CSNHC_6H_5 \\ | \\ CSNHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,HCl.$

Das Diphenylthiooxamid oder Thiooxanilid schmilzt bei 132—133° C. (uncorr.); es ist leicht löslich in kochendem Alkohol, Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol und Aether.

In Eisessig und Petroleumäther ist es auch löslich, ebenso in Alkalien, was schon früher erwähnt worden ist.

Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat und 2 Molekülen Bromäthyl auf Diphenylthiooxamid.

Es musste auch durch die oben angegebenen Reagentien der Analogie nach ein Isothiamid entstehen. Leider gelangte ich aber nicht zu dem gewünschten Resultat, es schien als ob schon bei der Reaction eine tiefgreifende Zersetzung stattfände. Zu einer alkoholischen Lösung von Diphenylthiooxamid wurde vorher bereitetes, gelöstes Natriumäthylat gegeben, nach Zusatz von wenig Alkohol tüchtig geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung des Kolbens eine vollständige Lösung des Thiamid's stattfand. In die hierbei entstandene dunkel aussehende Flüssigkeit wurde Bromäthyl (2 Mol.) gegossen, wobei sofort eine Reaction unter Bromnatrium-Ausscheidung auftrat. Nach dem gelinden Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestillirt und der gebliebene Rückstand besass einen deutlichen Geruch nach Mercaptan, das auch durch Quecksilberchlorid nachgewiesen wurde. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und versucht, mittelst eines Dampfstromes denselben abzudestilliren. Bei dieser Operation trat aber ein so ungeheuerer Geruch nach Mercaptan auf, dass ich den Versuch als verloren betrachten musste und auch nicht mehr wiederholte, da es schien, als ob die erwartete Reaction nicht eintreten würde.

V. Aethylphenylthiooxamid.

Darstellung des Aethylphenylthiooxamid's.

Das Aethylphenyloxamid:

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_5 \\ | \\ CONHC_2H_5 \end{array}$$

ist schon von Wallach[1]) dargestellt und analysirt worden.

Man kann die Verbindung sehr leicht erhalten aus dem von Klinger dargestellten Phenyloxamethan, wenn dessen alkoholische Lösung mit Aethylamin zusammengebracht wird und zwar nach folgender Umsetzung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{array} + NH_2C_2H_5 = \begin{array}{l} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{array} + C_2H_5OH.$$

Das Aethylphenyloxamid schmilzt bei 169—170° C. und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln von asbestartigem Glanz und Aussehen. Die angegebene Reaction benutzte auch ich zur Darstellung von Aethylphenyloxamid.

Bringt man Aethylphenyloxamid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einen Kolben, so erfolgt schon durch blosses Schütteln eine Reaction. Die Masse wird breiig und erhält ein gelbliches Aussehen unter Entwickelung von kaum wahrnehmbaren Spuren von Salzsäuredämpfen.

Erwärmt man aber nur schwach, so verflüssigt sich das Gemenge und man erhält dann eine hellrothe Flüssigkeit, die sofort mit trockenem Benzol verdünnt wurde.

Durch die Verdünnung mit Benzol entstand eine

[1]) Annal. d. Chem., Bd. 184, S. 66.

gelbliche Lösung, auf welche Schwefelwasserstoff verändernd einwirkte.

Die gelbliche Lösung erhielt eine dunkelrothe Farbe, die auch blieb, bis die Reaction ihr Ende erreicht hatte.

Nach dem Abdunsten des Benzol's hinterblieb eine dicke, syrupartige Masse, die erst nach einigen Tagen zu einem prachtvoll roth gefärbten Rückstand erstarrte. Der völlig trockene Rückstand wurde in Kalilauge gelöst und in die alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei nach einiger Zeit ein schöner röthlich gefärbter krystallinischer Niederschlag ausfiel.

Der so entstandene Niederschlag wurde aus Aether umkrystallisirt. Bei dem Abdunsten des Aethers krystallisirte die neue Verbindung in rothen, tafelförmigen Krystallen aus. Die Analyse ergab, dass die gefundenen Zahlen auf die berechnete Formel $C_{10}H_{12}N_2S_2$ stimmen.

Analysen.

I. 0,1645 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,3226 Grm. CO_2 = 0,087981 Grm. C = 53,48% C.
0,0840 Grm. H_2O = 0,009333 Grm. H = 5,67% H.

II. 0,1835 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,3590 Grm. CO_2 = 0,097909 Grm. C = 53,36% C.
0,0932 Grm. H_2O = 0,010355 Grm. H = 5,64% H.

III. Schwefelbestimmung.
0,1422 Grm. Substanz gaben:
0,2965 Grm. $BaSO_4$ = 0,040721 Grm. S = 28,63% S.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2$:

C_{10}	120	53,57%
H_{12}	12	5,35 „
N_2	28	12,50 „
S_2	64	28,58 „
	224	100,00

	Gefunden:	
	I.	II.
C_{10}	53,48%	53,36%
H_{12}	5,67 „	5,64 „
N_2	—	—
S_2	28,63 „	—

Wie man ersieht, muss auch hier die Reaction verlaufen sein wie bei den andern schon beschriebenen Thiamiden.

$$\begin{matrix} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2S = \begin{matrix} CSNHC_2H_5 \\ | \\ CSNHC_6H_5 \end{matrix} + 4\,HCl$$

oder auch:

$$\begin{matrix} CClNC_2H_5 \\ | \\ CClNC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2S = \begin{matrix} CSNHC_2H_5 \\ | \\ CSNHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Das geschwefelte Aethylphenyloxamid, oder besser Aethylphenylthiooxamid schmilzt bei 36—37° C.

Löslich in Chloroform, Benzol, weniger leicht in Alkohol.

Bei Beginn der Arbeit ist erwähnt, dass die Reaction zwischen den substituirten Oxamiden und Phosphorpentachlorid in verschiedenen Phasen verlaufe.

So entstehen zuerst die Amidchloride, dann die Imidchloride und zuletzt durch noch mehr Salzsäureabspaltung die chlorhaltigen Basen. Es entstand nun die Frage, ob das Vorhandensein eines aromatischen Restes als Substituent den Verlauf einer zweiten zu einer Base führenden Reaction hindern würde.

Für das Diphenyloxamid ist dies zu bejahen, denn bisher wurde noch keine Base aus demselben erhalten, es scheint als ob der Eintritt zweier aromatischen Reste in diesem Falle keine Basenbildung gestatte. Interessant

war es nun zu versuchen, wie sich das Aethylphenyloxamid verhalten würde, das **nur einen** aromatischen Rest als Substituent trägt; und da ich das nöthige Ausgangsmaterial in Händen hatte, so habe ich daher die einschlagenden Versuche gemacht, die in den folgenden Zeilen beschrieben werden sollen.

Trockenes Aethylphenyloxamid (1 Mol.) wurden mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einem Kolben innig gemengt und so lange erwärmt, bis keine Salzsäure mehr zu bemerken war. Nach beendeter Reaction resultirte eine dunkel aussehende Flüssigkeit, aus welcher das gebildete Phosphoroxychlorid durch Destillation entfernt wurde.

Bei der Destillation ging zuerst bei 110—112° C. ein klares Destillat über, das nur aus Phosphoroxychlorid bestand, dann erfolgte unter nochmaliger Salzsäureabspaltung eine heftige Reaction, wobei die Quecksilbersäule des Thermometer's auf 150° C. stieg. In dem Destillationskolben hinterblieb eine schwarze Masse, die mit Wasser auf dem Wasserbade ausgezogen wurde, wobei fast gänzliche Lösung stattfand.

Nach dem Abfiltriren wurde die wässrige Lösung mit Kalilauge versetzt, wobei ein dunkler Niederschlag entstand und derselbe wurde in einem Scheidetrichter sammt der alkalischen Lösung mit Chloroform tüchtig geschüttelt.

Bei dieser Operation fand eine vollständige Lösung statt und das Chloroform nahm eine dunkelrothe Farbe an.

Nach dem Abdestilliren des Chloroform's hinterblieb eine syrupartige Masse, die in eine Krystallisirschaale gebracht, auch nach längerer Zeit nicht fest wurde.

Aus dem so entstandenen Reactionsproduct wurde das Platinsalz dargestellt und analysirt.

Nach den ausgeführten Analysen kommt dem Platinsalz die Formel $(C_{10}H_9N_2Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$ zu.

Analysen.

I. 0,2135 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,2350 Grm. CO_2 = 0,640909 Grm. C = 30,02% C.
0,0535 Grm. H_2O = 0,005944 Grm. H = 2,78% H.

II. 0,1241 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,1365 Grm. CO_2 = 0,372272 Grm. C = 29,99% C.
0,0300 Grm. H_2O = 0,003333 Grm. H = 2,68% H.

III. Platinbestimmung:
0,1540 Grm. Substanz gaben:
0,0380 Grm. Pt = 24,67% Pt.

IV. 0,1535 Grm. Substanz gaben:
0,0379 Grm. Pt = 24,69% Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_9N_2Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$:

C_{20}	240	30,09%
H_{20}	20	2,51 „
N_4	56	7,02 „
Cl_8	284	35,63 „
Pt	197,4	24,75 „
	797,4	100,00

Gefunden:

	I.	II.
C_{20}	30,02%	29,99%
H_{20}	2,78 „	2,68 „
N_4	—	—
Cl_8	—	—
Pt	24,67 „	24,69 „

Die ausgeführten Analysen stimmen sehr gut auf die berechnete Formel des Platinsalzes, und wenn es auch nicht gelang die freie Base zu fassen, so ist doch durch das Platinsalz derselben deren Vorhandensein nachgewiesen. Der freien Base würde dann folgende Formel zukommen: $C_{10}H_9ClN_2$.

Die hier stattgefundenen Reactionen sind ohne Zweifel in folgender Art verlaufen:

$$\begin{array}{l}\mathrm{CONHC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{CONHC_6H_5}\end{array} + 2\,\mathrm{PCl_5} = \begin{array}{l}\mathrm{CCl_2NHC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{CCl_2NHC_6H_5}\end{array} + 2\,\mathrm{POCl_3}.$$

Der Körper

$$\begin{array}{l}\mathrm{CCl_2NHC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{CCl_2NHC_6H_5}\end{array}$$

Das Aethylphenyloxamidchlorid zerlegt sich wieder durch die bei der Reaction frei werdende Wärme unter Salzsäureabspaltung in

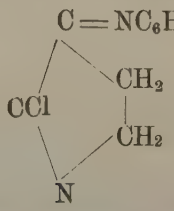
$$\begin{array}{l}\mathrm{CClNC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{CClNC_6H_5}\end{array}$$

das Aethylphenyloximidchlorid; dieses spaltet aber nochmals Salzsäure ab und es entsteht:

$$\begin{array}{l}\mathrm{CClNC_2H_5}\\ |\\ \mathrm{CClNC_6H_5}\end{array} - \mathrm{HCl} = \begin{array}{l}\mathrm{C{=}NC_6H_5}\\ |\\ \mathrm{CClNC_2H_4}\end{array}$$

die chlorhaltige Base, welcher den Namen Chloroxaläthylphenyläthylin zukommt.

Die Structurformel würde demnach die folgende sein:



Es ist hiermit bewiesen, dass das Vorhandensein einer Phenylgruppe die Basenbildung bei symmetrisch zweifach substituirten Oxamiden nicht verhindert.

Ueber das Verhalten des Oxamides gegen Phosphorpentachlorid und über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das bei dieser Reaction entstandene Product.

Schon vor einer Reihe von Jahren beobachtete Wallach,[1]) dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamid wider Erwarten kein Cyan auftritt. Wird Oxamid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) innig vermischt, so tritt erst bei Erwärmung des Gemisches über der Lampe eine Reaction unter Verflüssigung der Masse und Entwickelung von Salzsäuredämpfen ein. Das Reactionsproduct wurde mit Benzol verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei von Neuem grosse Mengen von Salzsäuredämpfen auftraten. Die hierbei entstandene Reactionsmasse in einem analysirbaren Zustande zu erhalten, ist leider nicht gelungen, nur konnte nachgewiesen werden, dass der Schwefelwasserstoff verändernd eingewirkt hat. Es war bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoff's eine rothbraune in Alkalien lösliche Masse entstanden. Die ausgeführten Analysen deuten auf einen Phosphorgehalt und ist anzunehmen, dass hier entweder ein stark verunreinigtes oder complicirtes Product entstanden ist. Wahrscheinlich ist bei der Einwirkung von PCl_5 auf Oxamid ein Amid- oder Imidchlorid neben $POCl_3$ entstanden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. S. 331.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Herren Lehrern: Professor Dr. O. Wallach, Geh. Rath Professor Dr. A. Kekulé in Bonn, sowie Professor Dr. Ad. Claus, Hofrath von Babo und Professor Dr. Willgerodt in Freiburg meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die mir bei meinen Arbeiten von ihnen stets gerne gewährte Unterstützung.

D. V.